

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Docket No. 217766US0SRD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Katsuyuki NAITO

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND DISPLAY APPARATUS



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-402663	December 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-402663

出 願 人

Applicant(s):

株式会社東芝

2001年 9月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3084632

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B00X0431

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明の名称】 有機 E L 素子および表示装置

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 内藤 勝之

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100081732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100075683

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】 100084515

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇治 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009427

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001435

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機 E L 素子および表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホスト分子および発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層中で、前記発光中心の色素分子を励起して前記ポリマー発光層を発光させる有機 E L 素子において、

前記ホスト分子は炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は前記ホスト分子の一重項励起状態および三重項励起状態のエネルギーが移動可能な色素分子であることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】

ホスト分子および発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層中で、前記発光中心の色素分子を励起して前記ポリマー発光層を発光させる有機 E L 素子において、

前記ホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は、希土類金属イオン錯体あるいは直鎖状の π 電子共役系重合体からなることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 3】

アノード及びカソード間に、ホスト分子及び発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層が配置されてなり、前記アノードから供給された正孔および前記カソードから供給された電子を前記ポリマー発光層中で再結合させて前記ホスト分子を励起し、励起された前記ホスト分子のエネルギーを前記発光中心の色素分子に移動させてこの発光中心の色素分子を発光させる有機 E L 素子において、

前記ホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は、希土類金属イオン錯体あるいは直鎖状の π 電子共役系重合体からなることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 4】

前記ホスト分子中のフッ素は、共役系炭素あるいは共役系炭素に隣接する炭素に結合していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の有機 E L 素子

子。

【請求項 5】

発光色の異なる複数の有機 EL 素子を具備する画素が二次元的に配列されてなる表示装置において、

前記有機 EL 素子の少なくとも 1 つは、ホスト分子および発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層中で、前記発光中心の色素分子を励起して前記ポリマー発光層を発光させ、

前記ホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は、希土類金属イオン錯体あるいは直鎖状の π 電子共役系重合体からなることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機 EL 素子および表示装置に係わり、特に励起三重項状態を利用した有機 EL 素子およびそれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子は、自発光、薄型軽量、低消費電力、フルカラー化可能といった特徴から、液晶ディスプレイを凌駕する可能を有する次世代のディスプレイの候補を見なされている。しかしながら、その発光効率については十分なものが得られておらず、特に赤色発光素子に特にその改善が求められている。

【0003】

高輝度、長寿命の発光素子を実現する方法として、ホスト分子の励起三重項状態を利用する方法が知られている。電極から注入された電子と正孔は発光層の中で、再結合してホスト分子を電子励起する。その際、一重項励起状態が生成する確率と、三重項励起状態が生成する確率は 1 : 3 の割合である。一重項励起状態は発光中心の色素分子を発光させるのに寄与するが、一般に三重項励起状態は発光性分子の発光には寄与しない。しかしながら、希土類金属イオン錯体や共役ポリマーのようにエネルギー状態が高度に縮退し、基底状態においても電子スピン

が観測されるような発光中心の色素分子を使用した場合には、ホスト分子の一重項励起状態でなく、三重項励起状態を利用しての発光が可能である。このような観点から、希土類金属イオン錯体をホスト分子中にドーピングし、ホスト分子の三重項励起状態のエネルギーを希土類金属イオン錯体に移動させて、希土類金属イオン錯体の発光を利用しようとするのが提案されている（特開平 8 - 3 1 9 4 8 2 号公報）。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、ホスト分子の三重項励起状態のエネルギーレベルは一重項励起状態と比べると著しく低く、ホスト分子の三重項励起状態からのエネルギー移動に合わせて発光中心の色素分子の材料を選択すると、一重項励起状態の利用効率が減少し、結果として有機 E L 素子の発光効率は上昇しない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来の有機 E L 素子では、ホスト分子の一重項励起状態のエネルギーと三重項励起状態のエネルギーとの両エネルギーを利用して発光性分子を効率よく発光させることができなかった。

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、一重項励起状態のエネルギー及び三重項励起状態のエネルギーを効率よく利用し、高効率、長寿命の有機 E L 素子およびこれを用いた表示装置を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明の有機 E L 素子は、ホスト分子および発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層中で、前記発光中心の色素分子を励起して前記ポリマー発光層を発光させる有機 E L 素子において、前記ホスト分子は炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は前記ホスト分子の一重項励起状態および三重項励起状態のエネルギーが移動可能な色素分子であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明の有機EL素子は、ホスト分子および発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層中で、前記発光中心の色素分子を励起して前記ポリマー発光層を発光させる有機EL素子において、前記ホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は、希土類金属イオン錯体あるいは直鎖状の π 電子共役系重合体からなることを特徴とする。

【0009】

本発明の有機EL素子は、アノード及びカソード間に、ホスト分子及び発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層が配置されてなり、前記アノードから供給された正孔および前記カソードから供給された電子を前記ポリマー発光層中で再結合させて前記ホスト分子を励起し、励起された前記ホスト分子のエネルギーを前記発光中心の色素分子に移動させてこの発光中心の色素分子を発光させる有機EL素子において、前記ホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は、希土類金属イオン錯体あるいは直鎖状の π 電子共役系重合体からなることを特徴とする。

【0010】

前記ホスト分子中のフッ素は、共役系炭素あるいは共役系炭素に隣接する炭素に結合していることが好ましい。

【0011】

本発明の表示装置は、発光色の異なる複数の有機EL素子を具備する画素が二次元的に配列されてなる表示装置において、前記有機EL素子の少なくとも1つは、ホスト分子および発光中心の色素分子を含有するポリマー発光層中で、前記発光中心の色素分子を励起して前記ポリマー発光層を発光させ、前記ホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーからなり、前記発光中心の色素分子は、希土類金属イオン錯体あるいは直鎖状の π 電子共役系重合体からなることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

図1に本発明の有機EL素子の一例を示し、以下図1を参照して本発明を説明する。

【 0 0 1 3 】

図 1 に示す有機 E L 素子 7 は基板 1 表面に形成されている。この有機 E L 素子 7 は、基板 1 側から、アノード 2、正孔輸送層 3、ホスト分子中に発光性分子をドーピングしたポリマー発光層 4、電子輸送層 5 およびカソード 6 が順次積層された構造をしている。

【 0 0 1 4 】

アノード 2 から供給された正孔は正孔輸送層を通してポリマー発光層 4 へ、カソード 6 から供給された電子は電子輸送層 5 を通してポリマー発光層 4 へ達する。その結果、ポリマー発光層中で正孔と電子が再結合することでポリマー発光層 4 中のホスト分子が励起され、ホスト分子は一重項励起状態と、三重項励起状態との二つのエネルギー状態を持つ。

【 0 0 1 5 】

図 2 に、発光中心の色素分子の発光メカニズムを模式的に示す。

【 0 0 1 6 】

前述したように、電子と正孔とが再結合した際に、ホスト分子は基底状態 S_0 から、一重項励起状態のエネルギー S_1 と、三重項励起状態のエネルギー T_1 の二つのエネルギー状態を持つ。この一重項励起状態のエネルギー S_1 と三重項励起状態のエネルギー T_1 の差 Δ が小さいほど、発光中心の色素分子へのエネルギー移動が全体として効率的に起こり、効率的に発光中心の色素分子を発光させることができる。

【 0 0 1 7 】

また、発光中心の色素分子は、その励起状態の軌道が縮退し狭い領域に複数のエネルギー準位 E_1 を持ち、また基底状態においても軌道が縮退し狭い領域に複数のエネルギー準位 E_0 を持つ材料を使用することで、異なるエネルギー（ここでは一重項励起状態のエネルギーと、三重項励起状態のエネルギーを指す）を効率よく受けることが可能になる。

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の有機 E L 素子について、各構成毎に詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る発光中心の色素分子は、前述したようにホスト分子の一重項励起状態のエネルギー移動が可能な材料で、かつホスト分子の三重項励起状態のエネルギーの少なくとも一部が移動が可能な材料であり、縮退した軌道をもつ材料を使用することで異なるエネルギーを効率よく発光中心の色素分子へ移動させることが可能になる。

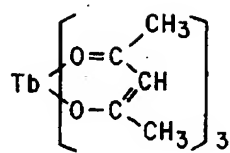
【 0 0 2 0 】

例えば希土類金属イオン錯体などの f 電子を持つ材料はその軌道が縮退されているし、直鎖状の π 電子共役系共重合体などは、パイ電子のために軌道が縮帯しており、かつ直線状のため距離的にスピンとスピンの相互作用を弱くすることができる。なお、 π 電子共役系共重合体は、オリゴマーあるいはポリマーのいずれであっても良い。

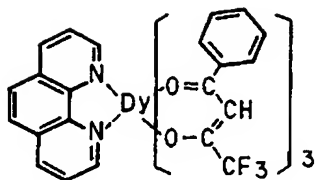
【 0 0 2 1 】

発光中心の色素分子のより具体的な材料として、例えば以下に示す化学式（1）～（6）の化合物が挙げられる。

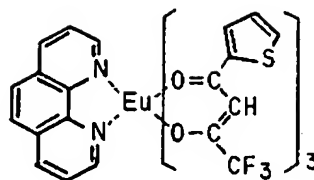
【化 1】



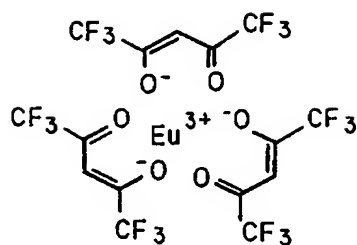
Tb (acac)₃
(1)



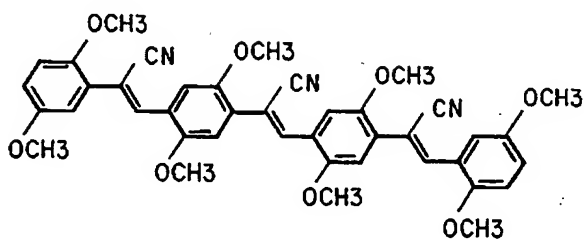
Dy (BTFA)₃Phen
(2)



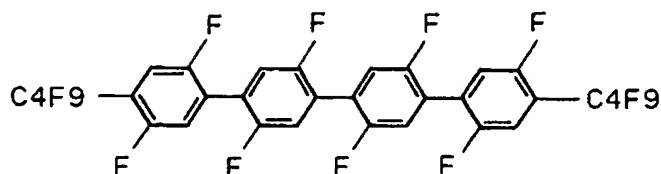
Eu (TTFA)₃Phen
(3)



(4)



(5)



(6)

また、発光中心の色素分子は、実質的に有機EL素子の発光色を決めるものであり、例えば希土類金属イオン錯体を使用するときには、使用する希土類元素を選択することで発光波長を調整したり、直鎖状の π 電子共役系重合体を使用するときには、その骨格などを選択することで発光波長を調整することができる。

【0022】

本発明に係るホスト分子は、炭素—フッ素結合を有する π 電子共役系ポリマーである。

【0023】

本発明者は、 π 電子共役系ポリマーを構成する炭素に結合された水素の一部をフッ素で置換することで、このポリマーの一重項励起状態のエネルギーと三重項励起状態のエネルギーとの差 Δ が小さくなることを見出し、このホスト分子と前述した発光中心の色素分子とを組み合わせることで、一重項励起状態のエネルギーと三重項励起エネルギーとの両エネルギーを発光中心の分子に効率よく移動させることが可能にした。

【 0 0 2 4 】

一般にパイ電子共役系ポリマーは、低分子発光層分子と比べると、 Δ は小さい。そこに炭素－水素結合の代わりに炭素－フッ素結合を有すると、一重項励起状態のエネルギーが三重項励起状態のエネルギーよりも相対的に安定化するため、 Δ はさらに小さくなる。このフッ素が置換される炭素が、共役系の炭素あるいは、共役系の炭素に隣接する炭素であると、特に Δ は小さくなる。

【 0 0 2 5 】

また、炭素－フッ素結合は、赤外光吸収が約 1000 cm^{-1} と炭素－水素結合の約 3000 cm^{-1} と比べると小さく、無輻射熱失活（励起状態の電子エネルギーが光を輻射したり（蛍光や燐光）、エネルギー移動したりして基底状態にもどるのではなく、熱振動としてエネルギーを放出して基底状態にもどること）が起こりにくくなる。そのためホスト分子から発光中心の色素分子に効率よくエネルギーを移動させることができる。

【 0 0 2 6 】

また、パイ電子共役系ポリマーは一般に正孔注入性には優れるが、電子注入性には劣る。炭素－フッ素結合を有すると、LUMO軌道が低下して、両キャリアー注入性もしくは電子注入性になる。これらの効果により、本発明の有機EL素子では発光効率が向上し、そのため駆動電圧を低くできることにより長寿命化が可能となる。

【 0 0 2 7 】

なお、ホスト分子の三重項励起状態から発光中心の色素分子へのエネルギー移動が生じるかどうかは、ホスト分子単体の燐光スペクトルが、発光中心の色素分子の吸収スペクトルと重なることからわかるし、また電子スピン共鳴スペクトル

でホスト分子の三重項励起状態の寿命が発光中心の色素分子の添加により、短くなることから、直接的に調べることができる。

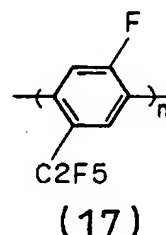
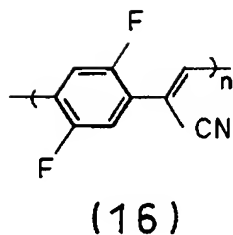
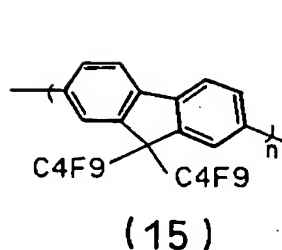
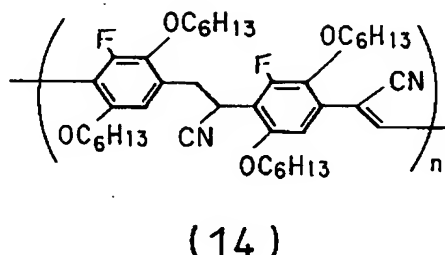
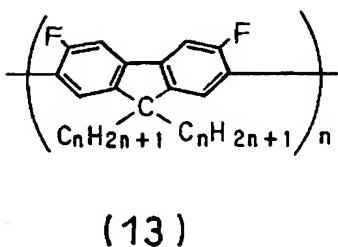
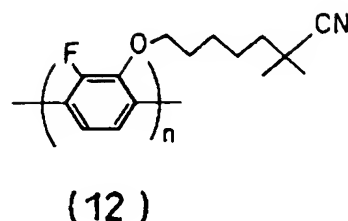
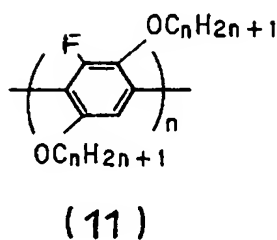
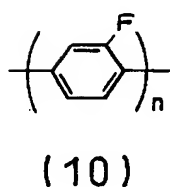
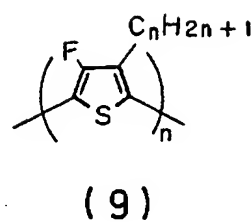
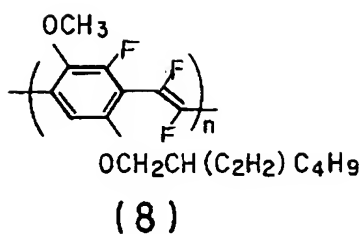
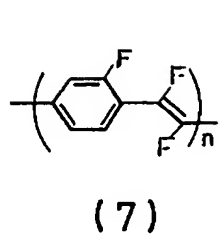
【 0 0 2 8 】

また、ホスト分子としては、フェニレンもしくはフルオレン骨格を有することを特徴としてもよい。フェニレンおよびフルオレン骨格は安定性に優れ、またバンドギャップを広くすることが可能であり、ホスト分子として好ましい。

【 0 0 2 9 】

ホスト分子としての具体例を化学式 (7) ～ (1 7) に挙げるが、前述した条件を満たせば特にこれらの分子構造に限られるわけではない。

【化 2】



本発明に係るポリマー発光層は、このようなホスト分子及び発光中心の色素分子とを含有して形成されるが、ホスト分子中にドーピングされる発光中心の色素分子の量は、ホスト分子に対して0.01wt%～5wt%程度とすることが好ましい。ドーピング量が5wt%を超えるとドーピング剤の濃度消光や膜の不均

一化という問題が生じ、0.01wt%より少ないとポリマー発光層から発生する所望の波長の光量（全発光中心の色素分子からの総光量）が低減する。

【0030】

また、ポリマー発光層の厚さは、5nm～50nm程度とすることが望ましい。ポリマー発光層の厚さが50nmよりも厚いと、駆動電圧を高くしなければならず、また注入された電子あるいは正孔が失活して再結合する確率が低下しポリマー発光層の発光効率が低下する恐れがある。5nmよりも薄いと、均一な成膜が困難となり、素子毎の発光性にばらつきが生じる恐れがある。ただし、ポリマー発光層を構成する分子に電荷輸送層あるいは電子輸送層と同様な機能がある場合には、ポリマー発光層中での電子あるいは正孔の失活が低減されるため、比較的層厚を大きくすることが可能であり、この場合、ポリマー発光層の厚さは30nm～200nm程度とすることが好ましい。

【0031】

電子輸送層あるいは正孔輸送層は、本発明においては必ずしも必要なものではなく、例えば前述したようにポリマー発光層を構成する材料が電子輸送層あるいは正孔輸送層として機能する場合、形成する必要はない。

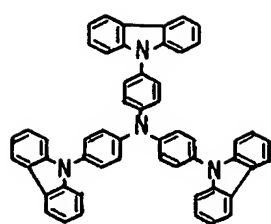
【0032】

電子輸送層はカソードから供給された電子を失活させることなくポリマー発光層に輸送させる、いわゆるn型半導体材料が、逆に正孔輸送層はアノードから供給された正孔を失活させることなくポリマー発光層へ輸送させる、いわゆるp型半導体材料が使用される。

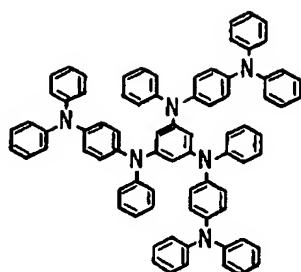
【0033】

より具体的に正孔輸送層に使用される材料の分子構造を化学式(18)～(38)、電子輸送層に使用される材料の分子構造を化学式(39)～(48)に挙げる。

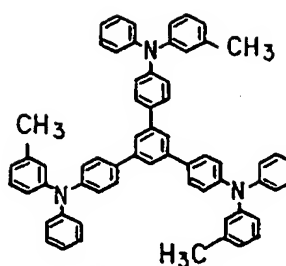
【化 3】



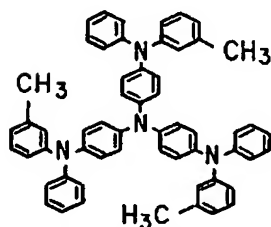
TCTA
($T_g = 101^\circ\text{C}$)
(18)



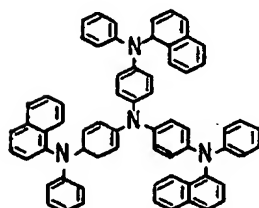
p-DPA-TDAB
($T_g = 108^\circ\text{C}$)
(19)



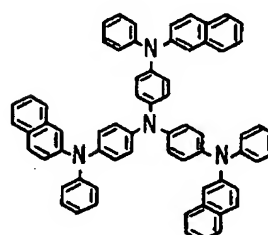
m-MTDAPB
($T_g = 105^\circ\text{C}$)
(20)



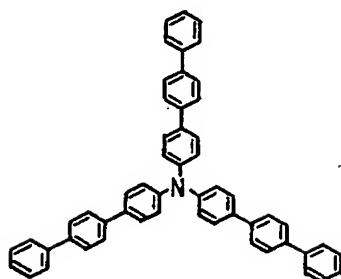
m-MTDATA
($T_g = 75^\circ\text{C}$)
(21)



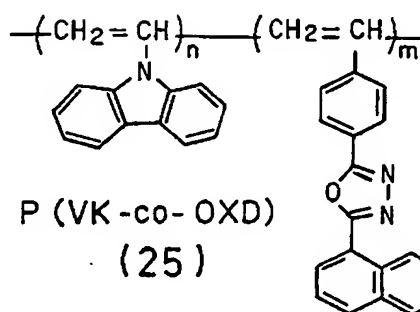
1-TNATA
($T_g = 113^\circ\text{C}$)
(22)



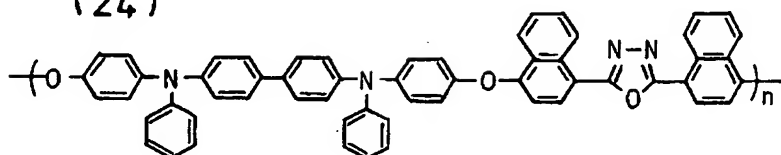
2-TNATA
($T_g = 110^\circ\text{C}$)
(23)



p-TTA
($T_g = 132^\circ\text{C}$)
(24)

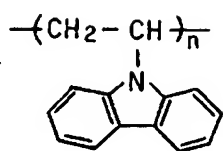


P(VK-co-OXD)
(25)

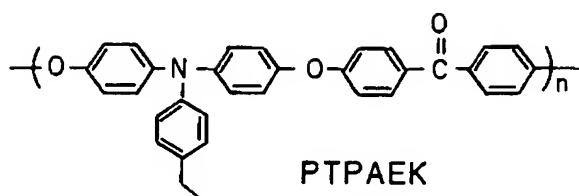


PTPDOXD (26)

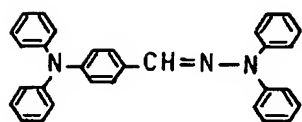
【化 4】



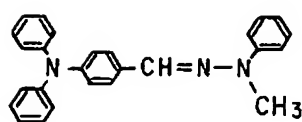
PVK
(27)



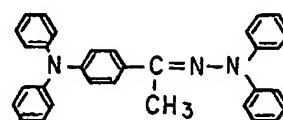
PTPAEK
(28)



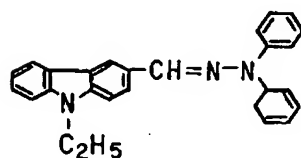
DPH
(29)



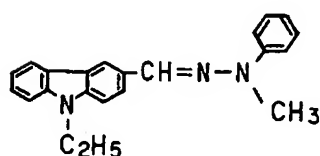
DPMH
(30)



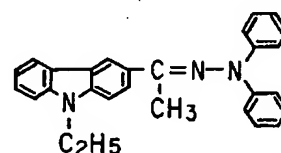
M - DPH
(31)



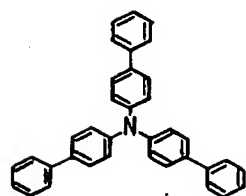
ECH
(32)



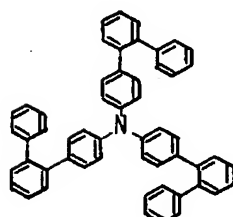
ECMH
(33)



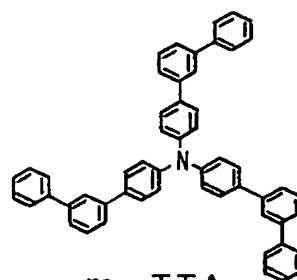
M - ECH
(34)



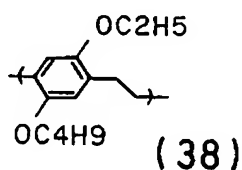
TBA
(35)



o - TTA
(36)

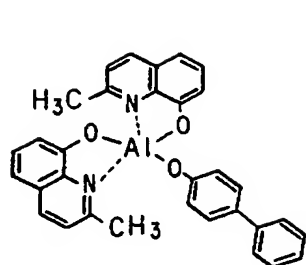


m - TTA
(37)

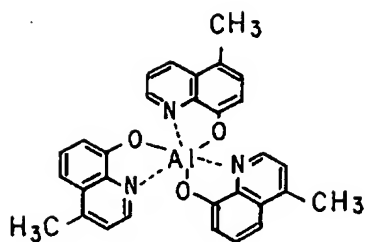


(38)

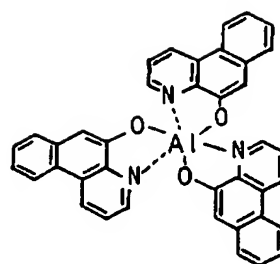
【化5】



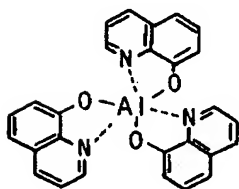
BAlq₂
(39)



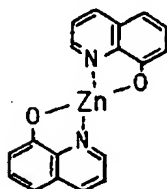
Almq₃
(40)



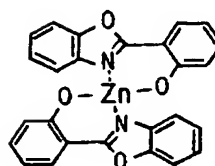
Alph₃
(41)



Alq₃
(42)



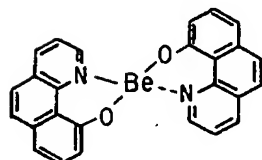
Znq₂
(43)



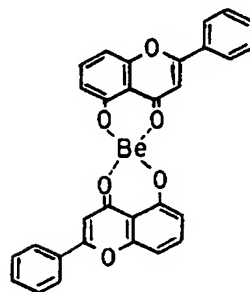
Zn(BOX)₂
(44)



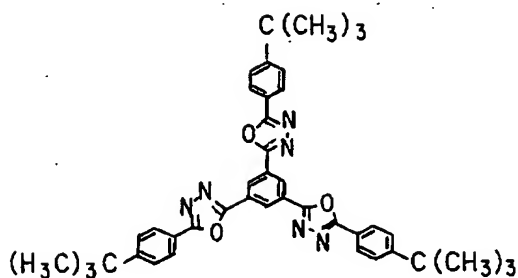
Zn(BTZ)₂
(45)



BeBq₂
(46)



Be(5Fla)₂
(47)



OxD-S1(Tg=137°C) (48)

電子輸送層、あるいは正孔輸送層の層厚は、30nm～200nm程度とすることが望ましい。30nmに満たないと、前述した機能が十分に働かなくなる恐れがあり、200nmよりも厚いと電子輸送層中での電子の失活、あるいは正孔

輸送層中での正孔の失活が多くなり、発光層の発光効率が低減する恐れがある。

【 0 0 3 4 】

また、図 1 には記載していないが、必要に応じ、アノードに隣接して正孔注入層を、カソードに隣接して電子注入層を形成しても良い。

【 0 0 3 5 】

正孔注入層は、アノードー正孔輸送層間、あるいはアノードーポリマー発光層間の界面においてバッファーとして機能し、エネルギー順位が両者の間にあるものを使用することで、アノードからポリマー発光層へ速やかに正孔を注入することが可能になる。また、正孔注入層によって、カソードからポリマー発光層へ供給された電子が、さらにポリマー発光層を通過してカソードに到達するのを防ぐことが可能になる。そのため、正孔注入層を形成することでポリマー発光層中での再結合する確率が向上し、ポリマー発光層の発光効率が向上する。

【 0 0 3 6 】

逆に電子注入層は、カソードー電子輸送層間、あるいはカソードーポリマー発光層間の界面においてバッファー層として機能し、エネルギー順位が両者の間にあるものを使用することで、アノードからポリマー発光層へ速やかに正孔を注入することが可能になる。また、電子注入層によって、カソードからポリマー発光層へ供給された電子が、さらにポリマー発光層を通過してアノードに到達するのを防ぐことが可能になる。そのため、電子注入層を形成することでポリマー発光層中での再結合する確率が向上し、ポリマー発光層の発光効率が向上する。

【 0 0 3 7 】

本発明に係るアノードあるいはカソードは、導電性材料が使用されるが発光面側に配置される電極はITOなどの透明電極が使用される。

【 0 0 3 8 】

また、有機EL素子が形成される基板は、特に限定されないが、基板側を発光面として使用する場合、ガラスなどの透明性基板が使用される。

【 0 0 3 9 】

このようにして本発明の有機EL素子が形成されるが、例えば基板表面に、図 1 に示すものと上下反転した構造でも有機EL素子を形成しても構わない。

【 0 0 4 0 】

また、有機 E L 素子表面を絶縁性材料からなる封止膜で覆い、素子の強度、耐水性などを向上させることも可能である。この封止膜においても、素子の発光面に形成する場合は透明性材料が使用される。

【 0 0 4 1 】

次に、本発明の有機 E L 素子の用途の一例である表示装置について説明する。

【 0 0 4 2 】

図 3 は、本発明の表示装置の一面素を示す概略断面図である。

【 0 0 4 3 】

ガラスなどの絶縁性を有する透明基板 3 1 表面に絶縁性材料からなる隔壁 3 4 が形成されている。隔壁 3 4 で分離された各セルには本発明の有機 E L 素子が形成されている。すなわち、基板 1 表面に I T O などの透明電極（例えばアノード）3 3、正孔輸送層 3 5、電子輸送能を持つポリマー発光層 3 6、3 7 あるいは 3 8、対向電極（例えばカソード）2 9 が順次形成された 3 つの有機 E L 素子が隔壁 3 4 によって分離・形成されている。

【 0 0 4 4 】

ポリマー発光層 3 6 は発光中心の色素分子として赤（R）の蛍光を示す材料が、ポリマー発光層 3 7 は発光中心の色素分子として緑（G）の蛍光を示す材料が、ポリマー発光層 3 8 は発光中心の色素分子として青（B）の蛍光を示す材料が使用されている。

【 0 0 4 5 】

これらの有機 E L 素子にはそれぞれトランジスタ 3 2 と接続されており、さらに最上層には封止膜 3 0 を形成している。

【 0 0 4 6 】

この 3 つの素子によって、1 画素が形成されており、トランジスタ 3 2 によって、適宜いずれかの有機 E L 素子の透明電極－対向電極間に電圧を供給することで、ポリマー発光層 3 6、3 7 あるいは 3 8 から所望の色を発光させる。その結果透明基板 1 側からこの所望の色を観測することが可能になる。このような画素を 2 次元的に配列することで、本発明の有機 E L 素子を表示装置として使用する

ことができる。

【0047】

なお、本発明の表示装置は、1画素を形成する3つの有機EL素子全てに使用される必要はなく、例えば、従来のポリマー発光層材料で赤の光量が低い場合などであれば、青、緑の発光を示す素子には従来の有機EL素子を使用し、赤の発光を示す有機EL素子のみに本発明の有機EL素子を使用することもできる。

【0048】

なお、ホスト分子を励起させる方法として、ポリマー発光層中で電子および正孔を再結合させる方法を挙げて説明してきたが、かならずしもこの方法に限られず、例えばホスト分子に励起光を照射することでポリマー発光層を発光させることも可能である。

【0049】

【実施例】

実施例1

アノードとしてのITO層が形成されたガラス基板に紫外線およびオゾン洗浄を施した後、アノード表面に前述した化学式(38)に示す構造からなる膜厚30nmの正孔輸送層をスピコートにより形成した。

【0050】

化学式(4)に示す発光中心の色素分子(希土類金属イオン錯体)が0.5wt%混合する化学式(15)に示すホスト分子を準備し、これを正孔輸送層表面にスピコートにより成膜し、膜厚30nmのポリマー発光層を形成した。

【0051】

さらにポリマー発光層表面にカソードとしてのBa(バリウム)層を膜厚200nmで成膜して有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子は乾燥グローボックス内に密封パッケージされた。

【0052】

この有機EL素子に 20 mA/cm^2 の電流ソースおよび13Vのバイアス電圧を印加して駆動させ、発光特性を調べたところ、 600 cd/m^2 の赤色の発光を示した。さらに同じ条件で連続して駆動させて輝度半減寿命を測定したとこ

ろ 1 1 0 0 0 時間であった。

【 0 0 5 3 】

また、ホスト分子の三重項励起状態の寿命を電子スピン共鳴スペクトルの測定から求めたところ $50 \mu s$ であった。

【 0 0 5 4 】

一方、ポリマー発光層中に発光中心の色素分子を添加しないことを除き、三重項励起状態の寿命を同様に電子スピン共鳴スペクトルの測定から求めたところ $1 \mu s$ であった。すなわち、本発明の有機 EL 素子においてはホスト分子の三重項励起状態の寿命が短くなっており、ホスト分子の三重項励起状態のエネルギーが発光中心の色素分子に移動していることが確認できた。

【 0 0 5 5 】

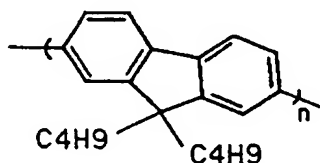
比較例 1

ホストポリマーとして、化学式 (15) に示す化合物の代わりに以下の化学式 (49) に示す化合物 (炭素-フッ素結合を持たない化合物) を用いることを除いては、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、さらに実施例 1 と同様にして乾燥グローボックス内に密封パッケージした。

【 0 0 5 6 】

この有機 EL 素子に $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流ソースおよび 15 V のバイアス電圧を印加して駆動させ、発光特性を調べたが $450 \text{ cd} / \text{m}^2$ の赤色発光であり、実施例 1 と比較して、駆動電圧を高めたにもかかわらず発光量が低減していた。このことから、ホスト分子の一部にフッ素を置換することで発光特性が向上することが分かる。

【化 6】



(49)

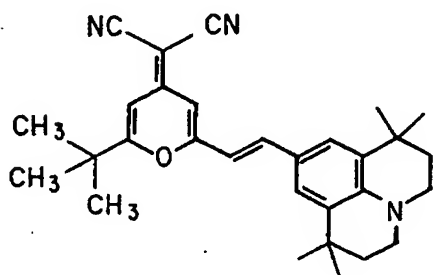
比較例 2

発光中心の色素分子として、化学式（38）に示す化合物の代わりに、以下の化学式（50）に示す化合物（ホスト分子の三重項励起状態から赤色発光しないがホスト分子の一重項励起状態から赤色の蛍光を示す化合物）を用いることを除いては、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに実施例1と同様にして乾燥グローボックス内に密封パッケージした。

【0057】

この有機EL素子に 20 mA/cm^2 の電流ソースおよび 16 V のバイアス電圧を印加して駆動させ、発光特性を調べたが 300 cd/m^2 の赤色発光であり、実施例1と比較して、駆動電圧を高めたにもかかわらず発光量が低減していた。

【化7】



(50)

実施例2

ホスト分子として化学式（16）に示す化合物を使用したことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに実施例1と同様にして乾燥グローボックス内に密封パッケージした。

【0058】

さらに実施例1と同様にして、得られた有機EL素子の発光特性を調べたところ、 550 cd/m^2 の赤色発光を示し、また輝度半減寿命は 11000 時間であった。

【0059】

また、実施例1と同様に、この有機EL素子におけるホスト分子の三重項励起

状態の寿命と、ホスト分子単独のポリマー発光層にした時のホスト分子の三重項励起状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $60 \mu s$ 、後者の寿命が $2 \mu s$ であった。

【0060】

実施例 3

発光中心の色素分子として、化学式 (4) に示す発光中心の色素分子 (希土類金属イオン錯体) に代えて化学式 (5) に示す化合物 (直鎖状のパイ電子共役系オリゴマー) を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、さらに実施例 1 と同様にして乾燥グローボックス内に密封パッケージした。

【0061】

この有機 EL 素子を 20 mA/cm^2 の電流ソースおよび 14 V のバイアス電圧により駆動して発光特性を調べたところ、赤色出力は 500 cd/m^2 であった。また輝度半減寿命は 12000 時間であった。

【0062】

また、実施例 1 と同様に、この有機 EL 素子におけるホスト分子の三重項励起状態の寿命と、ホスト分子単独のポリマー発光層にした時のホスト分子の三重項励起状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $100 \mu s$ 、後者の寿命が $1 \mu s$ であった。

【0063】

実施例 4

発光中心の色素分子として、化学式 (4) に示す発光中心の色素分子 (希土類金属イオン錯体) に代えて化学式 (6) に示す化合物 (直鎖状のパイ電子共役系オリゴマー) を用いた点、ホストポリマーとして、化学式 (15) に示す化合物の代わりに以下の化学式 (17) に示す化合物を用いた点を除き、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、さらに実施例 1 と同様にして乾燥グローボックス内に密封パッケージした。

【0064】

この有機 EL 素子を 20 mA/cm^2 の電流ソースおよび 12 V のバイアス電圧により駆動して発光特性を調べたところ、 500 cd/m^2 の青色発光を示し

た。さらに輝度半減寿命を調べたところ 1 2 0 0 0 時間であった。

【 0 0 6 5 】

また、実施例 1 と同様に、この有機 E L 素子におけるホスト分子の三重項励起状態の寿命と、ホスト分子単独のポリマー発光層にした時のホスト分子の三重項励起状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $20 \mu s$ 、後者の寿命が $500 \mu s$ であった。

【 0 0 6 6 】

実施例 5

2. 5 インチ四方の表示装置を以下の材料を使用して作製した。なお、各画素は 3 つの有機 E L 素子からなる図 3 に示す構成とし、1 画素のサイズを $100 \mu m$ 四方となるように作製した。

【 0 0 6 7 】

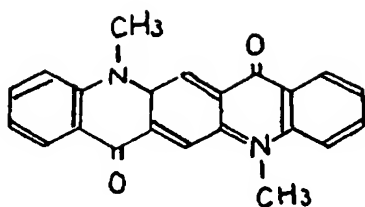
基板 1 にはガラス基板を、アノード 3 3 には透明性導電材料である I T O (インジウム-チン-オキサイド) を膜厚 $50 nm$ で製膜し、正孔輸送層 3 5 には化学式 (3 8) に示す化合物を膜厚 $100 nm$ で製膜した。

【 0 0 6 8 】

ポリマー発光層は画素を構成する 3 つの素子にそれぞれ異なる材料を用いた。

ポリマー発光層 3 6 には、ホスト分子である化学式 (1 6) に示す化合物中に、発光中心の色素分子である化学式 (4) に示す化合物を $0.5 wt \%$ をドーピングしたものを使用し、赤色発光を示す赤色発光のポリマー発光層とした。ポリマー発光層 3 7 には、ホスト分子である化学式 (1 6) に示す化合物中に、発光中心の色素分子である化学式 (5 1) に示す化合物を $0.5 wt \%$ のドーピングしたものを使用し、緑色発光を示す赤色発光のポリマー発光層とした。また、ポリマー発光層 3 8 には、ホスト分子である化学式 (1 7) に示す化合物中に、発光中心の色素分子である化学式 (6) に示す化合物を $1 wt \%$ のドーピングしたものを使用し、青色発光を示す赤色発光のポリマー発光層とした。なお、いずれのポリマー発光層も膜厚を $70 nm$ とした。

【化 8】



カソード 3 9 には C a (カルシウム) を用い、その膜厚を 5 0 n m とした。

【 0 0 6 9 】

なお、正孔輸送層はスピコート法で、各ポリマー発光層は有機溶媒中に溶かした状態でインクジェットプリンタによる印刷によって製膜した。

【 0 0 7 0 】

また、隔壁 3 4 をフォトリソプロセスにより格子状に形成すると共に、さらに、最表面に封止膜 3 0 を形成して各画素をパッケージした。

【 0 0 7 1 】

このようにして作製された表示装置の $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流ソースにより駆動された時の半減寿命は 1 5 0 0 0 時間であった。

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、高効率、長寿命の有機 E L 素子、およびこれを用いた長寿命の表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機 E L 素子を示す概略断面図。

【図 2】 発光中心の色素分子の発光メカニズムを説明するための図。

【図 3】 本発明の表示装置を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 … 基板
- 2 … アノード
- 3 … 正孔輸送層
- 4 … ポリマー発光層

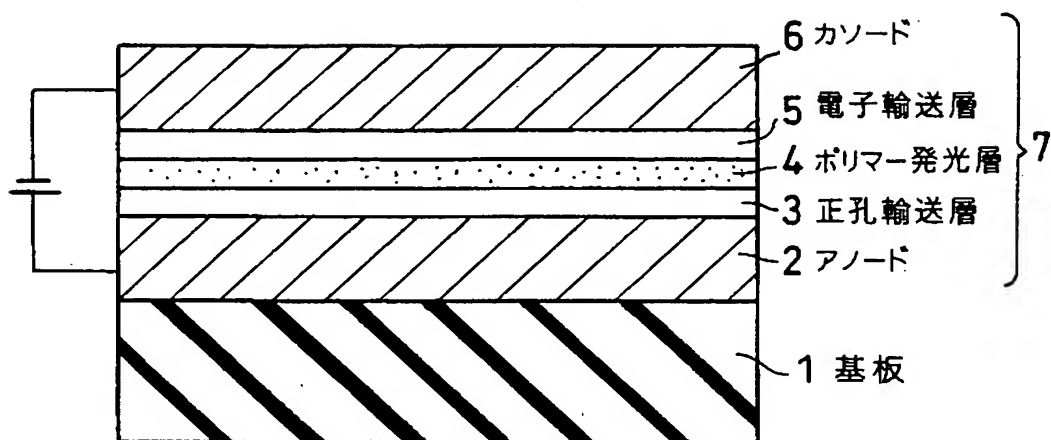
5 … 電子輸送層

6 … カソード

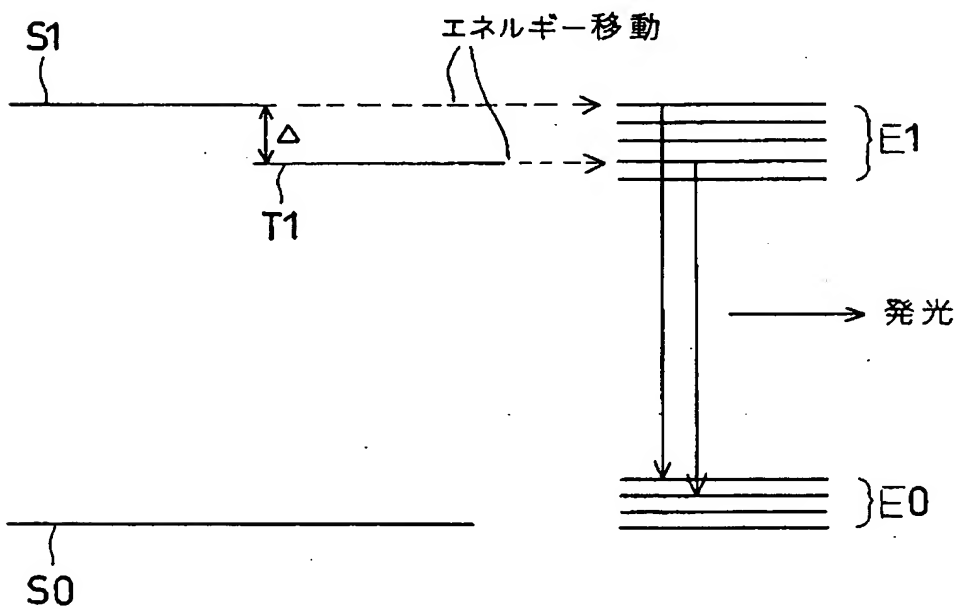
7 … 有機 E L 素子

【書類名】 図面

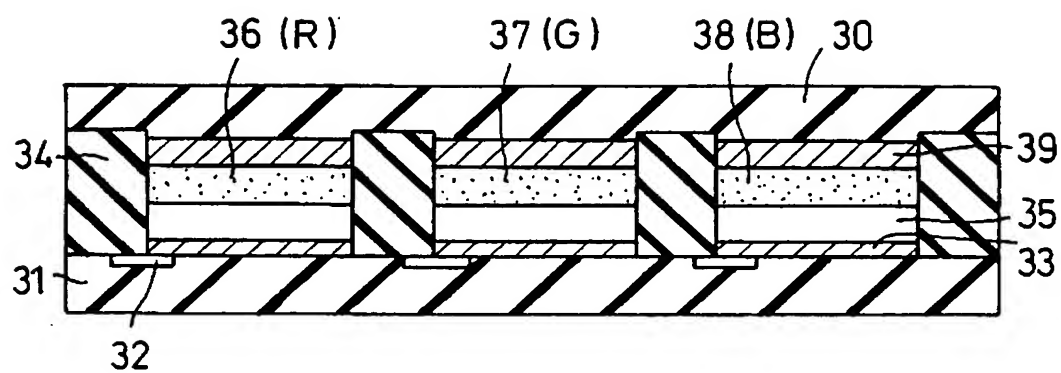
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率、超寿命の有機 E L 素子の提供。

【解決手段】 アノード 2 から注入される正孔、およびカソード 1 から注入される電子をポリマー発光層 4 中で再結合させてポリマー発光層 4 を発光させる有機 E L 素子において、ポリマー発光層として、炭素-フッ素結合を有するパイ電子共役系ポリマーをホスト分子と、このホスト分子中にドーピングされた希土類金属イオン錯体とを用いる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-402663
受付番号	50001706565
書類名	特許願
担当官	林本 光世 2305
作成日	平成13年 1月11日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
【氏名又は名称】	株式会社東芝

【代理人】

申請人

【識別番号】	100081732
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッド スクエア 東館4階 大胡・竹花特許事務所
【氏名又は名称】	大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】	100075683
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッド スクエア 東館4階 大胡・竹花特許事務所
【氏名又は名称】	竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】	100084515
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッド スクエア東館4階 大胡・竹花特許事務所
【氏名又は名称】	宇治 弘

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝